

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.03-9091

Publication Date: February 7, 1991

Application No.: 63-15245

Application Date: January 26, 1988

TITLE: DEHYDROGENATION OF COMPOUND HAVING CARBON-HYDROGEN BOND AND PRODUCTION OF HYDROGEN

PURPOSE: To directly eliminate hydrogen from carbon-hydrogen bond, obtain a dehydrogenation product and simultaneously produce hydrogen, by subjecting a compound having carbon-hydrogen bond to light irradiation in the presence of a transition metal complex.

CONSTITUTION: One or more kind of compounds having carbon-hydrogen bond are subjected to light irradiation in the presence of a transition metal complex wherein preferably the transition metal is VIII group transition metal especially Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Ni and/or Pt and at least one ligand in the ligands is a compound expressed by the formula  $R_1R_2R_3P$  or formula  $R_4R_5P-A-PR_6R_7$  ( $R_1WR_7$  are 1W20C alkyl, aralkyl, aryl or cycloalkyl; A is 1W20C alkylene, cycloalkylene, arylene, aralkylene or ferrocenylene), preferably coexisting a hydrogen acceptor to directly eliminate hydrogen from the above-mentioned bond and directly convert the above-mentioned raw material into a dehydrogenation product and hydrogen under mild conditions.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平3-9091

⑨ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭公告 平成3年(1991)2月7日
C 07 B 35/04		7457-4H	
C 01 B 3/26		9041-4G	
C 07 B 37/04	A	7457-4H	
C 07 C 2/84		7537-4H	
5/333		7537-4H	
5/367		7537-4H	
11/02		7537-4H	
13/20		7537-4H	
13/28		7537-4H	
15/14		7537-4H	
15/46		7537-4H	
43/04	B	7419-4H	
43/14		7419-4H	
43/20	B	7419-4H	
69/003		8018-4H	
69/675		6516-4H	
69/76	A	6516-4H	
69/78		6516-4H	
C 07 D 307/28		7822-4C	
307/32			
// B 01 J 19/12		6345-4G	
31/22	X	6939-4G	
C 07 B 61/00	3 0 0	7822-4C	C 07 D 307/32

請求項の数 16 (全7頁)

⑬ 発明の名称 炭素-水素結合を持つ化合物の脱水素方法及び水素の製造方法

⑯特 願 昭63-15245

⑮公 開 平1-52729

⑯出 願 昭63(1988)1月26日

⑮平1(1989)2月28日

優先権主張 ⑮昭62(1987)1月27日⑮日本(JP)⑯特願 昭62-16651

⑯発 明 者 田 中 正 人 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑯発 明 者 坂 倉 俊 康 茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

⑯出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑯指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

審 査 官 脇 村 善 一

1

2

⑯特許請求の範囲

1 炭素-水素結合を持つ1種又は2種以上の化合物を、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、ニッケル及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で光照射し、該炭素-水素結合から水素を脱離させることを特徴とする炭素-水素結合を持つ化合物の脱水素方法。  
2 該脱水素が、芳香族化合物の分子間で行われる請求項1の方法。

3 該脱水素が、脂肪族化合物の分子間で行われる請求項1の方法。  
4 該脱水素が、脂肪族化合物の分子内で行われる請求項1の方法。  
5 該脂肪族化合物が、未置換の脂肪族炭化水素である請求項4の方法。  
6 該炭素-水素結合を持つ化合物の少なくとも1種が、芳香族化合物である請求項1の方法。  
7 該炭素-水素結合を持つ化合物の少なくとも1種が複素環化合物である請求項1の方法。

8 該炭素-水素結合を持つ化合物の少なくとも1種が、エチレン結合を含む化合物である請求項1の方法。

9 該遷移金属錯体の配位子のうち、少なくとも1つが、一般式 $R^1R^2R^3P$ (式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は炭素数1~20のアルキル基、アラルキル基、アリール基又はシクロアルキル基を示し、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は互いに同じであつても異なつていても良い)及び一般式 $R^4R^5P-A-PR^6R^7$ (式中、 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ は炭素数1~20のアルキル基、アラルキル基、アリール基又はシクロアルキル基を示し、 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ は互いに同じであつても異なつていてもよく、またAは炭素数1~20のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はフェロセニレン基を示す)で表わされるモノ又はビスホスフィン類である請求項1~8のいずれかの方法。

10 該遷移金属錯体を、請求項9に規定されたモノ又はビスホスフィン類とホスフィンを含まない遷移金属化合物とを反応系内で反応させて生成させる請求項1の方法。

11 反応系に水素受容体を存在させる請求項1~10のいずれかの方法。

12 該水素受容体が水素吸蔵合金である請求項11の方法。

13 該水素受容体がオレフィンである請求項11の方法。

14 炭素-水素結合を持つ1種又は2種以上の化合物を、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、ニッケル及び白金の中から選ばれた少なくとも1種の遷移金属を含有する遷移金属錯体の存在下で光照射し、該炭素-水素結合から水素を脱離させることを特徴とする水素の製造方法。

15 該生成した水素を水素吸蔵合金に吸蔵させて反応系から分離する請求項14の方法。

16 該水素を吸蔵した水素吸蔵合金から水素を放出させる請求項15の方法。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、炭素-水素結合を有する化合物の新規な脱水素方法及びこの脱水素方法を用いた新規な水素の製造方法に関するものである。

##### 〔従来技術〕

炭素-水素結合を持つ有機化合物の炭素-水素結合を解裂させ、脱水素反応を行うと、脱水素化合物と水素を簡便に得ることが原理的には可能である。しかし、このような化合物の炭素-水素結合の活性化は、その結合エネルギーの大きさから考えて、極めて困難と予測されるため、金属含有触媒を用いて、低温度において、炭素-水素結合から直接水素を脱離させる方法については殆ど知られていない。このため、従来は、直接脱水素によつて原理的に得られると考えられる化合物を得るには、これら原料化合物を先ず酸化やハロゲン化によつて、活性化された化合物に変換し、生成化合物の中から所望の構造の化合物を分離した後、それらを更に反応させるという間接的な方法がとられているが、直接的な脱水素法に比べて工程が多く、省資源及び省エネルギーの面から好ましくないことは論をまたない。また水素ガスの製造には、パラフィン類の水蒸気改質や部分酸化、又はこれに水性ガスシフト反応を組合わせた方法が用いられるが、一酸化炭素の混入と高温を要する点でこれまた合理的な方法とは言い難い。

一方、錯体触媒の研究にともなつて、錯体触媒に他の活性化手段を組合わせた方法の反応面での有用性への期待が近年高まりつつある。特に光による活性化を取り入れたいわゆる光触媒機能についての研究が活発化しつつあるが、炭素-水素結合から効率的に水素を脱離しえた例は未だ報告されていない。

##### 〔発明が解決しようとする問題点〕

このような状況に鑑み、本発明者らは遷移金属錯体による炭素-水素結合の新しい活性化方法を提案し、それにより炭素-水素結合から直接的に水素を脱離させることで前記した問題を解決すべく鋭意努力検討を行つた。

##### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記問題を解決するために、炭素-水素結合を持つ化合物を遷移金属錯体の存在下で光照射し、これにより炭素-水素結合から直接水素を脱離させて、脱水素化合物を得ると同時に、水素を生成させるものである。

本発明で用いる遷移金属錯体触媒において、その遷移金属成分としては、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、ニッケル及び白金の中から選ばれる遷移金属が用いられる。

5

本発明の遷移金属錯体触媒に用いる配位子は、その少なくとも1つが、一般式 $R^1R^2R^3P$ (式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はシクロアルキル基を示し、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は互いに同じであつても異なつていても良い)及び一般式 $R^4R^5-A-PR^6R^7$ (式中、 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はシクロアルキル基を示し、 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ は互いに同じであつても異なつていてもよく、またAはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はフェロセニレン基を示す)で表わされるモノ又はビスホスフィン類であることが望ましい。また、前記一般式で示される配位子において、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基の炭素数は特に制約されないが、通常、その炭素数は20以下である。

本発明で用いる好ましい配位子の具体例を示すと、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 4-ビス(ジメチルホスフィノ)ブタン、1, 2-ビス(ジブチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ジメチルホスフィノ)- $\alpha$ - $\alpha'$ -キシレン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)シクロヘキサンなどが例示される。本発明では、これらのホスフィン配位子の遷移金属錯体が好適な触媒として使用されるが、その形態は限定的でなく、これらホスフィンが1つ以上配位したものであれば、いかなる形態のものでも用いることができる。これらを例示すると、例えば、 $RhCl(R^1R^2R^3P)_3$ ( $R^1 \sim R^3$ は前記と同じ。以下同様)、 $RhCl(CO)(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $RhBr(CO)(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $HRh(CO)(R^1R^2R^3P)_3$ 、 $HRh(CO)_2(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $RhCl(CO)(R^4R^5P-A-PR^6R^7)$ ( $R^4 \sim R^7$ 及びAは前記と同じ。以下同様)、 $IrCl(R^1R^2R^3P)_3$ 、 $IrCl(CO)(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $IrBr(CO)(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $IrH_3(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $IrH_3(CO)(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $IrCl(CO)(R^4R^5P-A-PR^6R^7)$ 、 $Cp^*RhH_2(R^1R^2R^3P)$ 、 $Cp^*IrH_2(R^1R^2R^3P)$ 、 $Co_2(CO)_8(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $CpCoI_2$

6

( $R^1R^2R^3P$ )、 $CoBr_2(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $CoCl(R^1R^2R^3P)_3$ 、 $CoH(N_3)(R^1R^2R^3P)_3$ 、 $CoH_2(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $CpCo(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $AcCo(CO)_2(R^1R^2R^3P)$ 、 $Fe(CO)_2(R^1R^2R^3P)_2$ 、 $Ru(CO)_2(R^1R^2R^3P)_2$ などが挙げられる。なお、前記式中、Cpはシクロペンタジエニル基、Cp<sup>\*</sup>はペンタメチルシクロペンタジエニル基、Acはアセチル基を示す。また反応に用いられる錯体は、任意の金属化合物と、モノ又はビスホスフィン類とを反応系で処理して、その場(in situ)で形成させて用いてもよい。

本発明の脱水素反応においては、前記遷移金属錯体触媒の存在とともに、光の照射が必須であるが、その波長領域はいわゆる紫外、可視光領域であればよく、水銀灯や、キセノンランプ、太陽光等による光照射が好ましく用いられる。また、本発明の脱水素反応は、水素受容体なしでも進行するが、ケトン、アルデヒド等のカルボニル化合物や、オレフィン、水素吸蔵合金等の水素受容体の存在によって反応が促進される場合がある。特に、水素吸蔵合金の使用は、反応系から水素ガスを効率よく分離回収し得る点で非常に有効である。即ち、反応により生成した水素をいつたん水素吸蔵合金に吸蔵させて反応系から分離し、次にこの水素を吸蔵した水素吸蔵合金を加熱処理又は減圧処理することにより、その合金から水素を放出させ、これを回収する。

本発明の反応では、その反応は0℃以下でも進行するが、好ましい速度を達するために250℃までの温度で加熱することを出来る。原料化合物の構造にも依存するが、一般的に好ましい温度領域を示せば、0℃～150℃である。

なお、本発明の反応は一般的に無溶媒でも実施されるが、脱水素され難い各種溶媒類を用いることも、本発明の有利な態様に含まれる。

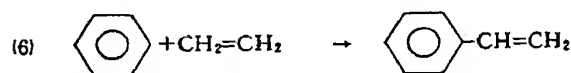
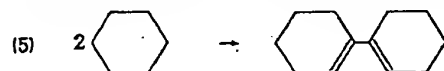
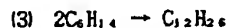
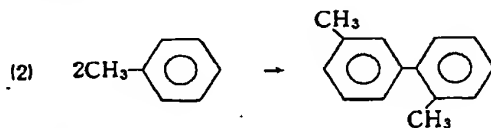
脱水素反応後の生成物の分離は、反応液を蒸留、再結晶、クロマトグラフィー等に付することによって容易に実施される。また、脱水素反応で生成した水素は、生成物を冷却器に通してガス状有機物を凝縮させて水素から分離することによって回収することができるし、また水素吸蔵合金に選択的に吸蔵させることにより分離回収することができる。

本発明で用いる原料化合物は、炭素-水素結合

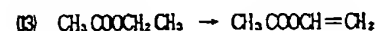
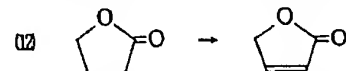
8.

\*ペンゾフエノン、スチレン、チオフエン、フラン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカン、デカリン、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、デセン、ブタジエン、アセチレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、1-フルオロヘキサン、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、フェニルエチルエーテル、1-オクタノール等が挙げられる。

本発明の脱水素方法は、分子内に含まれる炭素一水素結合から水素を脱離させる分子内脱水素法として応用し得る他、複数分子を脱水素縮合させる分子間脱水素法として応用することができる。次に、このような脱水素反応例を原料と生成物との関連で具体的に示す。

$$(1) \quad 2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - C_6H_5$$


(7)  $C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12}$  (前記(3)の反応と同時に起る)



本発明によれば、前記のように、温和な条件で

入手容易な化合物を直接的に脱水素物及び水素に変換させることができ、この産業的意義は多大である。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例において、いずれの場合にも気相には水素が検出された。

実施例 1

pyrex製、内部照射型光反応容器にクロロカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ロジウム 66.9mg (0.21mmol) のベンゼン溶液 (30ml) を仕込み、凍結脱気を2回行った後、大気圧の窒素ガスを導入した。100wの高圧水銀灯を用いて光照射しながら、室温で16.5時間攪拌した。気相成分をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、水素ガス0.08mmolの生成が認められた。内部標準としてβ-メチルナフタレンを加えた後、ガスクロマトグラフィーで液相成分を分析したところ、48%/Rhのブフェニルが検出された(収率はRh錯体に対するモル%)。反応液を濃縮後、薄層クロマトグラフィーで分離生成し、さらに蒸留(Kugelrohr)することにより純粋なブフェニルを得た。

実施例 2

触媒量を10分の1にした以外は実施例1と同様にして反応を行ったところブフェニルが360%/Rh生成した。さらに反応を継続したところ189時間後には1330%/Rhのブフェニルを得た。

実施例 3

実施例2と同様の反応を、ベンゼンの代りにトルエンを反応原料として行ったところ、16.5時間後には221%/Rhのビトリルが生成した。その位置選択性は以下のとおりであった。o-o':o, m':o, p':m, m':m:p':p, p'=0:43:15:20:19:4。

実施例 4

実施例2と同様の反応を、ベンゼンの代りにシクロヘキサンを溶媒として行ったところ、16.5時間後のガスクロマトグラフィーによる分析結果は以下の生成を示した。

ビシクロヘキシル	8%/Rh
シクロヘキシルシクロヘキセン	118%/Rh
シクロヘキセニルシクロヘキセン	252%/Rh
シクロヘキセン	0.237g

ベンゼン	0.005g
水素ガス	2.7mmol

実施例 5

実施例2と同様の反応をベンゼンの代りにシクロオクタンを反応原料として行ったところ、69時間後にはガスクロマトグラフィーにより以下の生成が確認された。

ビシクロオクチル	73%/Rh
シクロオクチルシクロオクテン	285%/Rh
シクロオクテニルシクロオクテン	1289%/Rh
シクロオクテン	2.305g
シクロオクタテトラエン	0.017g

実施例 6~13

実施例5と同様の反応を、触媒としてクロロカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ロジウムの代りに種々の金属錯体を用いて96℃で行った時の6時間後の結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例	錯 体	脱水素縮合物*(収率%/Rh)	シクロオクテン(g)
6	RhCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	0.295
7	IrCl(CO)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	0.060
8	CoCl(CO){P(p-Tol) <sub>3</sub> } <sub>2</sub>	4	0.002
9	Fe(CO) <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	0.001
10	Ru(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7	0.001
11	Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0.0002
12	Pt(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26	0.001
13	IrH <sub>2</sub> (P(i-Pr) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	0.003

\* ビシクロオクチル、シクロオクチルシクロオクテン、シクロオクテニルシクロオクテンの混合物。

実施例 14

実施例2と同様の反応をベンゼンの代りにヘキサンを反応原料として行ったところ27時間後にはドデカン、ドデセン、ドデカジエン及びこれらの骨格異性体混合物が1214%/Rhの収率で得られ、さらに、1-ヘキセン0.002g、2-ヘキセン0.219g(cis:trans=37:63)、3-ヘキセン0.056g(cis:trans=20:80)が検出された。また、気相中には水素ガス0.34mmolの生成が認められた。

実施例 15

実施例2と同様の反応をベンゼンの代りにエチルベンゼンを反応原料として行つたところ、16.5時間後にはジエチルビフェニル、1-(エチルフェニル)-2-フェニルエタン、1-(エチルフェニル)-2-フェニルエテンの混合物を200% Rh得た。また反応液中にはスチレン0.001gの生成が認められた。

#### 実施例 16

実施例2と同様の反応をベンゼンの代りにシクロデカンを反応原料とし、96°Cに加熱しながら行つた。43時間後には、ビスシクロデシル、シクロデシルシクロデセン、シクロデセンシクロデセンの混合物を1242% Rh得た。また反応液中にはシクロデセンが7.15g生成した。

実施例2と同様の反応をベンゼンの代りに種々の置換基を有する炭化水素を反応原料として反応を行つた場合の生成物を実施例17-22に示す。

#### 実施例17 (反応原料: プロピオン酸メチル)

21時間後の生成物は以下のとおり。

4-プロピオニルオキシブタン酸メチル	2282% Rh
アジピン酸ジメチル	104% Rh
アクリル酸メチル	0.01g
水素ガス	0.52mmol

#### 実施例18 (反応原料: 酢酸エチル)

20時間後には、1, 3-及び2, 3-ブタンジオールジアセテート、4-アセトキシブタン酸エチル、3-アセトキシブタン酸エチル、コハク酸ジエチルの混合物が194% Rh得られた。反応液中にはこの他に酢酸ビニル0.006gの生成が認められた。また、気相中に0.17mmolの水素ガスの生成が認められた。

#### 実施例19 (反応原料: エチルフェニルエーテル)

ジエトキシビフェニル (位置異性体混合物)、1-(エトキシフェニル)-2-フェノキシエタン、1, 4-及び2, 3-ジフェノキシブタンおよびフェニルビニルエーテルの生成が認められた。また、気相中に水素ガス0.013mmolの生成が認められた。

#### 実施例20 (反応原料: ジエチルエーテル)

1, 4, 1, 3-及び2, 3-ジエトキシブタンおよびエチルビニルエーテルの生成が認められた。

#### 実施例21 (反応原料: 安息香酸メチル)

ビフェニルジカルボン酸のジメチルエステル及び1, 2-ジ (ベンゾイルオキシ) エタンが得られた。

#### 5 実施例22 (反応原料: プロピオニトリル)

ジシアノブタン、ジシアノブテンおよびアクリロニトリルが生成した。

#### 実施例 23

気相部を水素吸蔵合金 (LaNi<sub>5</sub>) の入ったフラスコに連結したPyrex製、内部照射型光反応容器にクロロカルボニルビス (トリメチルホスフィン) ロジウム6.7mg (0.021mmol) のシクロオクタン溶液 (30ml) をしこみ、凍結脱気を二回行つた後、大気圧のアルゴンを導入した。液相部を95°Cに加熱しながら100wの高圧水銀灯照射下に70時間攪拌した。

水素吸蔵合金の入ったフラスコをガスビュレットにつなぎかえた後、水素吸蔵合金を50°Cに加熱して水素を放出させたところ、1.2リットル (NTP換算) の水素が得られた。

液相部には、脱水素縮合物 (ビスシクロオクチル、シクロオクチルシクロオクテン、シクロオクテニルシクロオクテンの混合物) および、シクロオクテン、シクロオクタテトランが検出された。

#### 25 実施例 24

実施例1と同様の反応を一酸化炭素雰囲気で行つたところビフェニルの生成量は24% Rhであつた。

#### 実施例 25

30 実施例24と同様の反応をRhCl(CO) (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を触媒とした行つたところビフェニルの生成量はRhに対して7%であつた。

#### 実施例 26

35 実施例24と同様の反応をRh濃度を10分の1にして行つたところビフェニルの生成量はRhに対して302%であつた。

#### 実施例 27

40 実施例24と同様の反応をトルエン中で行つたところジベンジルがRhに対して39%生成した。更にジトリル混合の生成も確認された。

#### 実施例 28

実施例26と同様の反応をペンタン中で行つたところRhに対して168%のデカン、0.018gの2-ペンテン、0.001gの1-ペンテンが検出された。ま

た、気相中には水素ガス0.126mmolが検出された。

#### 実施例 29

クロロカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ロジウムベンゼン溶液(0.7mM、2 ml)をPyrex製、1 cm角の角型容器に窒素下で仕込んだ後、太陽光をレンズで集光して照射しながら6時間攪拌したところ、ビフェニルが21%/Rh得られた。

#### 実施例 30

実施例29と同様の反応をシクロオクタンを反応原料として行つたところ、脱水素縮合物(シクロオクチル、シクロオクチルシクロオクテン、シクロオクテニルシクロオテンの混合物)が34%/Rh生成した。また液中にはシクロオクテン0.046gが検出された。

#### 実施例 31

実施例2と同様の反応を1-デセンを反応原料として行い以下の生成物を得た。

エイコサジエン	70%/Rh
8-エチルオクタデカジエン	743%/Rh
9-メチルノナデカジエン	30%/Rh

#### 実施例 32

ベンゼンに代えてγ-ブチロラクトンを用いて実施例2の方法をくりかえした。20時間後、ブテノリド(177%/Rh)が得られた。気相中の水素の量は0.043mmolであつた。

#### 実施例 33

実施例2と同様の反応を、クロロカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ロジウムの代りに、クロロジカルボニルロジウムダイマーとトリメチルホスフィン(リン/ロジウム=2/1)を用いて行つたところ、20時間後にはビフェニルを307%/Rh得た。

#### 実施例 34

実施例26と同様の反応を、クロロカルボニルビス(トリメチルホスフィン)ロジウムの代りに、三塩化ロジウムとトリメチルホスフィン(リン/ロジウム=2/1)を用いて行い、ビフェニル175%/Rhを得た。

#### 実施例 35

実施例2と同様の反応を1気圧のエチレン雰囲気で行つたところ、36時間後にはスチレン(299%/Rh)およびビフェニル(349%/Rh)が得られた。

#### 実施例 36

実施例2と同様の反応を、ベンゼンの代りにテトラヒドロフランを反応原料として行つた。20時間後のガスクロマトグラフィーの分析結果から、2, 3-ジヒドロフランが、1247%/Rhの収率で生成していることを判明した。また、気相中から水素ガスが1474%/Rh相当分検出された。

#### 実施例 37

シクロオクタン30 mlの代りにシクロオクタン29 mlとシクロヘキセン1 mlの混合液を用い実施例5と同様の反応を6時間継続した。シクロオクテンが27373%/Rhの収率で得られた他、シクロヘキサンが14796%/Rhの収率で生成していることが判明した。本実施例は、オレフィンが水素化されることにより脱水素反応及び有利に進行することが例示するものである。

#### 実施例 38

エチレンを吹き込みつつ実施例14の反応を行つた。17時間後にガスクロマトグラフィーにより分析した結果、1-オクテン、トランス-2-オクテン、シス-3-オクテン、シス-4-オクテンがそれぞれ11%/Rh、53%/Rh、25%/Rh、31%/Rhの収率で生成していることが確認された。